



E

DE 27 51 761 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 27 51 761

(20)

Aktenzeichen: P 27 51 761.9

(22)

Anmeldetag: 19. 11. 77

(43)

Offenlegungstag: 1. 6. 78

(31)

Unionspriorität:

(52) (53) (51)

25. 11. 78 Niederlande 7613121

(54)

Bezeichnung: Thixotrope Beschichtungskomposition

(71)

Anmelder: Akzo GmbH, 5600 Wuppertal

(72)

Erfinder: Buter, Roelof, Dr., Dieren (Niederlande)

DE 27 51 761 A 1

Patentansprüche

1. Eine thixotrope Beschichtungskomposition, die aus einem Bindemittel und aus einem Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit einem Amin als "Läufer-Kontrollmittel" hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das "Läufer-Kontrollmittel" ein Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat mit einem Monoamin oder Hydroxymonoamin mit 1 bis 5 aliphatischen Kohlenstoffatomen darstellt und die Beschichtungskomposition 0,1 bis 30 Gew.% des "Läufer-Kontrollmittels" enthält.
2. Eine Beschichtungskomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat, aus dem das "Läufer-Kontrollmittel" hergestellt wird, ein symmetrisches aliphatisches oder cycloaliphatisches Diisocyanat ist.
3. Eine Beschichtungskomposition nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat Hexamethylen-1,6-diisocyanat ist.
4. Eine Beschichtungskomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" verwendete Diisocyanat ein aromatisches Diisocyanat ist.
5. Eine Beschichtungskomposition nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Diisocyanat Toluoldiisocyanat verwendet wird.

6. Eine Beschichtungskomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" verwendete Monoamin-Komponente Benzylamin, Propylamin oder tert.-Butylamin ist.
7. Eine Beschichtungskomposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" als Hydroxymonoamin-Komponente 2-Aminoäthanol verwendet wird.
8. Eine Beschichtungskomposition nach irgendeinem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Reaktionsgemisch für die Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" das Verhältnis der Anzahl von Aminogruppen des Monoamins zur Anzahl von Isocyanatgruppen des Diisocyanats in dem Bereich von 0,7 bis 1,5 liegt.
9. Verfahren zur Herstellung eines "Läufer-Kontrollmittels" nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat und das Monoamin in Gegenwart eines Bindemittels so gemischt werden, daß das resultierende Gemisch 30 - 70 Gew.% des "Läufer-Kontrollmittels" und 70 - 30 Gew.% des Bindemittels enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus 40 - 60 Gew.% des "Läufer-Kontrollmittels" und 60 - 40 Gew.% des Bindemittels gebildet wird.

Thixotrope Beschichtungskomposition

A k z o GmbH

Wuppertal

Die Erfindung betrifft eine thixotrope Beschichtungskomposition, die aus einem Bindemittel und aus einem Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit einem Amin als "Läufer-Kontrollmittel" hergestellt wird.

Eine Beschichtungskomposition des obigen Typs ist aus der BE-PS 808 466 bekannt. Bei dessen Herstellung wird als "Läufer-Kontrollmittel" das Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat, insbesondere einem symmetrischen aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanat, mit einem primären oder sekundären Polyamin verwendet.

Die vorliegende Erfindung stellt eine Beschichtungskomposition bereit, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das "Läufer-Kontrollmittel" ein Reaktionsprodukt aus einem Diisocyanat mit einem Monoamin der Hydroxymonamin mit 1 bis 5 aliphatischen Kohlenstoffatomen darstellt und die Beschichtungskomposition 0,1 bis 30 Gew.-% des "Läufer-Kontrollmittels" enthält.

Das Bindemittel, das gemäß der Erfindung thixotropisiert sein kann, kann ein in der Regel beliebig ausgewähltes Bindemittel sein. Als geeignete Beispiele seien erwähnt: Esterdiole, Polyester, Polyurethane, Alkydharze, die gegebenenfalls mit einem Öl modifiziert sein können, Acrylat- oder Methacrylat-harze, Epoxyharze, die gegebenenfalls mit einem Öl modifiziert sind, Copolymere aus einem (Meth)acrylatmonomeren, Styrol und/oder Vinylchlorid, ungesättigte Polyesterharze, die fakultativ mit Styrol und/oder einem oder mehreren anderen monomerischen Verbindungen vermischt sein können, beispielsweise einem (Meth)acrylatmonomeren oder einer Allylverbindung, wasser-verdünnbare Alkydharze, wasser-verdünnbare Polyester oder Esterdiole, wasser-verdünnbare Polyurethane, wasser-verdünnbare Acrylatharze, trocknende oder nicht-trocknende Öle, Standöl oder andere synthetische oder natürliche Harze.

Das für die Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" verwendete Diisocyanat ist aliphatischer oder araliphatischer oder cycloaliphatischer oder aromatischer Natur. Das Diisocyanat enthält gewöhnlich 3 bis 40, und vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatome. Die Verwendung von symmetrischen aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten wird bevorzugt. Als geeignete Beispiele von Diisocyanaten seien erwähnt:

Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, *ω*, *ω*'-Dipropyl-äther-diisocyanat, Thio-dipropyl-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Dicyclohexyl-methan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-(2,4-*ω*-diisocyanato-methyl)-benzol, 1,5-Dimethyl-(2,4-*ω*-diisocyanato-äthyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl (2,4-*ω*-diisocyanato-methyl)-benzol, 1,3,5-Triäthyl-(2,4-*ω*-diisocyanato-methyl)-benzol, das Trimere des Hexamethylen-1,6-diisocyanats, Isophoron-diisocyanat, Dicyclohexyl-dimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluol-diisocyanat, 2,6-Toluol-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat. Die Verwendung von Hexamethylen-

1,6-diisocyanat oder eine aromatischen Diisocyanats, zum Beispiel Toluoldiisocyanat, wird bevorzugt.

Die gemäß der Erfindung zur Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" verwendete zweite Komponente ist ein Monoamin oder ein Hydroxymonomamin mit 1 bis 5 aliphatischen Kohlenstoffatomen. Als geeignete Monoamine seien erwähnt: Benzylamin, Äthylamin, n-Propylamin, sek.-Propylamin, n-Butylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, n-Pentylamin, α -Methylbutylamin, α -Äthylpropylamin, β -Äthylbutylamin, und γ -Methylbutylamin. Bevorzugt verwendet werden Monoamine mit 1-4 aliphatischen Kohlenstoffatomen, wie Benzylamin, Propylamin und tert.-Butylamin. Geeignete Hydroxymonoamine sind Monohydroxyamine, wie 2-Aminoäthanol, 1-Aminoäthanol, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Aminobutanol, 2-Aminopentanol, und Polyhydroxymonoamine, wie 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und 2-Amino-2-äthyl-1,3-propan-diol. Bevorzugt wird die Verwendung von 2-Amino-äthanol. Alternativ können Gemische von einem oder mehreren Monoaminen und einem oder mehreren Monohydroxyaminen und/oder Polyhydroxymonoaminen verwendet werden.

Die Monoamine und Hydroxymonoamine werden nachstehend unter dem Begriff Monoamine zusammengefaßt. Bei der Reaktion zwischen dem Diisocyanat und dem Monoamin zur Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" kann im allgemeinen entweder das Diisocyanat oder das Monoamin im Überschuß bezüglich der stöchiometrischen Menge verwendet werden. Zum Beispiel kann das Verhältnis der Anzahl von Aminogruppen des Monoamins zur Anzahl von Isocyanatgruppen des Diisocyanats im Bereich von 0,7 bis 1,5 liegen. Es sollte jedoch vorzugsweise in der Größenordnung von 1 sein.

Die Reaktion zwischen dem Diisocyanat und dem Monoamin kann im allgemeinen in jeder beliebig gewählten Art und Weise durch Vereinigen der Reaktionskomponenten durchgeführt werden, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur. Es wird bevorzugt, daß die Reaktion in einer Atmosphäre eines inerten Gases bei Temperaturen zwischen 10° und 150°C , insbesondere zwischen 20° und 80°C , ausgeführt wird. Obwohl die Reaktionskomponenten im allgemeinen in jeder beliebig gewählten Weise vereinigt werden können, wird es in der Regel bevorzugt, daß das Diisocyanat zum Monoamin hinzugefügt wird, was gegebenenfalls in mehreren Stufen erfolgen kann. Die Reaktion wird im allgemeinen in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, zum Beispiel von Aceton, Methyl-isobutyl-keton, Benzol, Toluol, Xylol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Petroläther, durchgeführt, jedoch ist die Verwendung eines Lösungsmittels fakultativ.

Die Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" kann gegebenenfalls auch in Gegenwart eines Bindemittels erfolgen. Dann wird es bevorzugt, daß ein Gemisch aus dem Bindemittel und dem Diisocyanat mit einem Gemisch aus dem Bindemittel und dem Monoamin vermischt wird. Die Mischoperation kann in jeder üblichen Art und Weise bewerkstelligt werden, mit der Reaktanten kräftig gerührt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Verfahrensweise wird das Bindemittel mit solchen Mengen des Diisocyanats und Monoamins vermischt, daß bei Abschluß der Reaktion ein Gemisch erhalten wird, das als Masterbatch des "Läufer-Kontrollmittels" verwendbar ist und 30 bis 70 Gew.% des "Läufer-Kontrollmittels" und 70 bis 30 Gew.% des Bindemittels enthält. Insbesondere wird ein Gemisch bevorzugt, daß 40 bis 60 Gew.% des "Läufer-Kontrollmittels" und 60 bis 40 Gew.% des Bindemittels enthält. Die besagten Gewichtsverhältnisse ergeben sich im allgemeinen beim Erhalten eines gepulverten oder krümeligen Gemisches, welches sehr leicht mit dem Bindemittel homogen vermischt werden kann, das zur Herstellung der thixotropen

Beschichtungskomposition verwendet wird. Die Bindemittel in der thixotropen Beschichtungskomposition und in dem Masterbatch des "Läufer-Kontrollmittels" können dieselbe oder eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Insbesondere, wenn nötigenfalls das Bindemittel im Masterbatch nur in einer kleinen Menge vorhanden ist, können die betreffenden Bindemittel chemisch differieren. Alternativ kann das "Läufer-Kontrollmittel" vorher einem oder mehreren der Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Bindemittels hinzugefügt werden. Bei dieser "in situ"-Herstellung wird die Reaktion vorzugsweise in einer Atmosphäre eines inerten Gases bei einer Temperatur zwischen 20° bis 80°C hergestellt, wobei in diesem Fall zuerst das Monoamin dem Bindemittel hinzugefügt wird und nach der Homogenisierung des Gemisches das Diisocyanat unter Rühren langsam dem Gemisch zugegeben wird.

Wenn das "Läufer-Kontrollmittel" nicht in situ in dem Bindemittel hergestellt wird, können die zwei Komponenten der thixotropen Beschichtungskomposition so vermischt werden, daß man das "Läufer-Kontrollmittel" bei einer Temperatur in dem Bereich von 80° bis 200°C in Gegenwart des Bindemittels aufschmilzt, wobei als Ergebnis davon ein homogenes Gemisch erhalten wird. Nach Abkühlung des Gemisches auf Raumtemperatur bildet das "Läufer-Kontrollmittel" eine Dispersion in dem Bindemittel und die resultierende thixotrope Beschichtungskomposition kann ein opakes, ein schillerndes oder sogar transparentes Aussehen aufweisen, was von der Feinheit und dem Brechungsindex der dispergierten Teilchen des "Läufer-Kontrollmittels" abhängig ist.

Das Ausmaß, in dem die Beschichtungskomposition thixotrop ist, hängt natürlich von dem Mengenverhältnis des "Läufer-Kontrollmittels" und der Natur des "Läufer-Kontrollmittels" und des Bindemittels ab. In der Regel kann der gewünschte Thixotropie-

grad dadurch erhalten werden, daß man das "Läufer-Kontrollmittel" in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, und vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Beschichtungskomposition, anwendet.

Die erfindungsgemäßen thixotropen Beschichtungskompositionen können polare und/oder nicht-polare Lösungsmittel enthalten, ohne daß ihr thixotroper Charakter beeinträchtigt wird. Auch wird die Thixotropie nicht bei erhöhter Temperatur beeinträchtigt, so daß das erfindungsgemäße "Läufer-Kontrollmittel" für die Verwendung in Einbrennlacken, die gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 80° bis 250°C gehärtet werden, sehr gut geeignet ist.

Die erfindungsgemäßen "Läufer-Kontrollmittel" sind insbesondere zur Verwendung in Beschichtungskompositionen geeignet, die einen hohen Feststoffgehalt aufweisen, weil sie kaum oder überhaupt nicht die Viskosität der Beschichtungskomposition erhöhen, so daß kein Lösungsmittel oder nur eine sehr kleine Menge davon benötigt wird, um die Beschichtungskomposition in den Gebrauchszustand zu bringen. Unter einer Beschichtungskomposition eines hohen Feststoffgehaltes wird hierin eine Komposition verstanden, die mindestens einen Feststoffgehalt von 70 Gew.% aufweist. Der Feststoffgehalt wird gemäß der ASTM-Methode D 1644-59 durch einstündiges Erhitzen bei 105°C bestimmt. Das erfindungsgemäße "Läufer-Kontrollmittel" besitzt weiterhin den beachtlichen Vorteil, daß es nicht oder kaum den Glanz der Komposition vermindert, insbesondere wenn die Komposition ein Pigment enthält. Dies steht in scharfem Kontrast zu dem Effekt, der durch andere "Läufer-Kontrollmittel", wie Aerosil und andere Silicate, hervorgerufen wird.

In Abhängigkeit von dem angewandten Bindemittel kann jede konventionelle Verbindung als Härtingsreagenz verwendet werden.

Die Beschichtungskomposition kann weiterhin üblich Hilfsmittel und Zusatzmittel, wie Pigment-Dispersionsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Lösungsmittel und Beschleuniger für die Härtingsreaktion, beispielsweise saure Verbindungen, wie p-Toluolsulfonsäure oder deren blockierte Produkte, enthalten.

Die thixotropen Beschichtungskompositionen können in jeder gewünschten Weise auf ein Substrat aufgebracht werden, beispielsweise durch Walzen, Sprühen, Bestreichen, Spritzen, Gießen, Tauchen oder elektrostatisches Sprühen.

Die thixotrope Beschichtungskomposition kann fernerhin in üblicher Weise gehärtet oder eingebrannt werden, zum Beispiel bei Umgebungstemperaturen oder in einem Ofen bei üblichen Temperaturen, wie zum Beispiel 80° bis 250°C über einem Zeitraum von 2 bis 120 Minuten.

Die in den Beispielen angegebenen Viskositätswerte wurden bei 23°C mittels eines Fordbechers Nr. 4 gemessen und werden in Sekunden ausgedrückt.

Beispiel 1

- a) Herstellung eines klaren Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt (Vergleichsversuch).

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Harz I	770 g
Hexamethoxymethyl-melamin	240 g
Xylol	350 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	15 g

Das Harz I ist in Esterdiol, das aus ein m Mol Neopentylglykol, einem Mol Phthalsäureanhydrid und einem Mol ines

Fettsäureglycidylesters der Formel $C_{13}H_{24}O_3$ und eines Molekulargewichts von 500 (erhältlich unter dem Handelsnamen Cardura E) hergestellt wurde. Die spritzbare Komposition besitzt eine Viskosität von 25 Sekunden.

- b) Herstellung eines klaren, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt.

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Harz I (wie unter a))	770 g
Hexymethoxymethyl-melamin	240 g
Xylol	490 g
Propylamin	14 g

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden 22 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat zu diesem Gemisch hinzugefügt, und zwar unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches von 25°C auf 32°C anstieg. Das Rühren wurde sodann weitere 30 Minuten fortgesetzt. Es wurde eine schillernde, thixotrope Komposition erhalten, zu der 15 g einer 20%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol hinzugefügt wurden. Die resultierende Komposition hatte eine Viskosität von 25 Sekunden.

Die zwei Einbrennlacke a) und b) wurden auf eine Metallplatte aufgetragen (Bonder 120), und zwar in einer variablen Beschichtungsdicke im feuchten Zustand von $0\text{ }\mu\text{m}$ bis $100\text{ }\mu\text{m}$. Danach wurden sie in einem Ofen 30 Minuten lang bei 130°C in vertikal platzierter Position gehärtet. Der Einbrennlack a) offenbarte schon ein Laufen bei einer Beschichtungsdicke des gehärteten Films von $15\text{ }\mu\text{m}$, und die größte Beschichtungsdicke betrug $25\text{ }\mu\text{m}$. Der Einbrennlack b) zeigte jedoch erst ein Laufen bei einer Beschichtungsdicke von $55\text{ }\mu\text{m}$, und die größte Beschichtungsdicke betrug $75\text{ }\mu\text{m}$.

Um eine homogene B-schichtungsstärke zu erhalten, erlaubt infolgedessen die erfindungsgemäße Komposition einen zweimal so dicken Auftrag wie die Komposition, die ohne das "Läufer-Kontrollmittel" hergestellt wurde. Weiterhin ergab der Einbrennlack b) beim Härten auf einer Glasplatte einen vollkommen transparenten Film.

Beispiel 2

- a) Herstellung eines klaren Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt (Vergleichsversuch)

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-isophthalat	417 g
Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-adipat	834 g
Hexamethoxymethyl-melamin	500 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	390 g
20tige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	26 g

Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 25 Sekunden.

- b) Herstellung eines klaren, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt.

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-isophthalat	417 g
Di-(2,2,4-trimethyl-1,3-pentan-diol)-adipat	834 g
Hexamethoxymethyl-melamin	500 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	620 g
Benzylamin	37,5 g

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden 32,5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt, und zwar unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas anstieg. Das Rühren wurde sodann weitere 30 Minuten fortgesetzt. Es wurde ein schillerndes thixotropes Harz erhalten, zu dem 26 g einer 20%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol hinzugefügt wurden. Die spritzbare Komposition besaß eine Viskosität von 25 Sekunden.

Die Einbrennlacke a) und b) wurden wie in Beispiel 1 aufgetragen und getestet. Der Einbrennlack a) offenbarte bereits ein Laufen bei einer Überzugsdicke des gehärteten Films von 15 μ m, während dieser Fall beim Einbrennlack b) erst bei einer Beschichtungsdicke von 60 μ m eintrat. Beim Härten auf einer Glasplatte ergab der Einbrennlack b) einen vollkommen transparenten Film.

Beispiel 3

- a) Herstellung eines klaren Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt (Vergleichsversuch)

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	600 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	600 g
Hexamethoxymethyl-melamin	600 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	360 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	27 g

Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 25 Sekunden.

- b) Herstellung eines klaren, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	600 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	600 g
Hexamethoxymethyl-melamin	600 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	500 g
Benzylamin	13,2 g

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden noch 11,0 g eines 80/20 Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat hinzugefügt, und zwar unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas anstieg. Danach wurde das Rühren weitere 30 Minuten fortgesetzt. Es wurde ein schillerndes, thixotropes Harz erhalten, zu dem 27 g einer 20%igen Lösung aus p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol hinzugefügt wurden. Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 25 Sekunden.

Die Einbrennlacke a) und b) wurden wie in Beispiel 1 aufgetragen und getestet. Der Einbrennlack a) offenbarte bereits ein Laufen bei einer Überzugsdicke des gehärteten Films von 15 μ m, während dieser Fall beim Einbrennlack b) erst bei einer Beschichtungsdicke von 50 μ m eintrat. Beim Härten auf einer Glasplatte ergab der Einbrennlack b) einen vollkommen transparenten Film.

Beispiel 4

- a) Herstellung einer Pigment-Dispersion

Es wurde eine Pigment-Dispersion hergestellt, indem man die folgenden Bestandteile in einer Red-d vil-Schüttelmaschine mahlte und darauf abfiltrierte:

Titandioxyd	480 g
Pigmentdispersionsmittel (ein Polyester mit einem hohen Molekulargewicht)	30 g
Hexamethoxymethyl-melamin	140 g
Xylol	60 g

b) Herstellung eines thixotropen Harzes

Es wurden die folgenden Bestandteile homogen vermischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	430 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	960 g
Hexamethoxymethyl-melamin	180 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykol-acetat	430 g
Benzylamin	27,5 g

Zu diesem Gemisch wurden 23,75 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat in derselben Weise wie in Beispiel 2 b) hinzugefügt, und es resultierte daraus ein schillerndes thixotropes Harz.

c) Herstellung eines spritzbaren, pigmentierten, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt.

Ein pigmentierter Einbrennlack wurde durch homogenes Vermischen der folgenden Komponenten erhalten:

Pigmentdispersion (aus Beispiel 4 a))	355 g
Thixotropes Harz (aus Beispiel 4 b))	350 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Xylol und Äthylglykolacetat	40 g
20%ige Lösung aus p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	15 g

Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 25 Sekunden.

- d) In einem Vergleichsversuch wurde an Stelle der 350 g des thixotropen Harzes 312 g eines Gemisches aus den folgenden Bestandteilen verwendet:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	480 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	960 g
Hexamethoxymethyl-melamin	180 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	250 g

Diese spritzbare Komposition besaß ebenfalls eine Viskosität von 25 Sekunden.

Im Vergleich zu dem Einbrennlack auf der Basis des thixotropen Harzes c) zeigte der Einbrennlack mit dem nicht-thixotropen Harz d) eine starke Tendenz, im feuchten Zustand von einer vertikal angebrachten Metallplatte (Bonder 120) zu laufen, wenn er in einer Dicke von $80\mu\text{m}$ aufgetragen wurde. Nach dem Einbrennen der vertikalen Platten (30 Minuten bei 130°C) besaß der thixotrope Einbrennlack als gehärteter Film dieselbe Schichtdicke von $60\mu\text{m}$ vom oberen bis unteren Ende der Platte, während andererseits der nicht-thixotrope Einbrennlack aus dem Vergleichsversuch am oberen Ende eine Dicke von $15\mu\text{m}$ und am unteren Ende eine Dicke von $25\mu\text{m}$ aufwies. Anders als der nicht-thixotrope Einbrennlack offenbarte also der thixotrope Einbrennlack kein Laufen beim Einbrennen. Der thixotrope Einbrennlack besaß weiterhin einen sehr guten Glanz.

Beispiel 5

- a) Herstellung eines thixotropen, klaren Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Es wurden die folgenden Komponenten homogen v rmischt:

Di-(neopentyl-glykol)-isophthalat	480 g
Di-(neopentyl-glykol)-adipat	960 g
Hexamethoxymethyl-melamin	180 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	430 g
Benzylamin	14,3 g

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden noch 11,7 g eines 80/20-Gemisches aus 2,4- und 2,6-Toluol-diisocyanat hinzugefügt, und zwar unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg hierbei etwas an. Danach wurde das Rühren weitere 30 Minuten fortgesetzt. Es wurde ein schillerndes thixotropes Harz erhalten.

- b) Herstellung eines spritzbaren, thixotropen, pigmentierten Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Pigmentdispersion (aus Beispiel 4 a))	355 g
Thixotropes Harz (aus Beispiel 5 a))	350 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat	40 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	15 g

Die spritzbare Komposition hatte eine Viskosität von 25 Sekunden.

Die Einbrennlacke a) und b) wurden wie in Beispiel 1 aufgetragen und getestet. Der Einbrennlack a) offenbarte bereits ein Laufen bei einer Überzugsdicke des gehärteten Films von 20 μm , während dieser Fall beim Einbrennlack b) erst bei einer Beschichtungsdicke von 75 μm eintrat. Beim Härten auf einer Glasplatte ergab der Einbrennlack b) einen vollkommen transparenten Film.

Beispiel 6

a) Herstellung eines "Läufer-Kontrollmittels"

Zu 2 Molen (= 122 g) 2-Aminoäthanol in 500 ml Aceton wurden tropfenweise und unter einer Stickstoffatmosphäre 1 Mol (= 168 g) Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugegeben. Hierbei wurde das Reaktionsgefäß etwas gekühlt, um die Temperatur zu halten, die als Folge der Reaktionswärme geringfügig auf etwa 50°C anstieg. Nachdem sämtliches Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt worden war, wurde das Erhitzen 15 Minuten lang unter Rückfluß fortgesetzt. Nach dem Abkühlen des erhaltenen Produktes wurde es abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist ein halbkristallines Compound mit einem Schmelzpunkt von etwa 180°C.

b) Herstellung eines thixotropen Esterdiol-Harzes.

650 g eines Esterdiolgemisches, das aus 45 Gewichtsprozent Di-(1,2-propandiol)-phthalat und 55 Gewichtsprozent Di-(1,2-propandiol)-adipat bestand, wurden mit 50 g des Reaktionsproduktes aus 6 a) vermischt und erhitzt, und zwar unter Rühren bei 150°C unter einer Stickstoffatmosphäre. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch homogen und klar. Nach dem Abkühlen wurde ein schillerndes, stark thixotropes Esterdiol-Harz erhalten.

c) Herstellung eines spritzbaren, thixotropen Einbrennlackes mit einem hohen Feststoffgehalt.

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Pigmentdispersion (aus Beispiel 4 a))	355 g
Hexamethoxymethyl-melamin	35 g
Thixotropes Esterdiol-Harz (aus Beispiel 6 b)	230 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Xylol und Äthylglykol-acetat	80 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	9 g

In einem Vergleichsversuch wurden an Stelle des thixotropen Esterdiols 230 g des gleichen Esterdiols verwendet, jedoch ohne das "Läufer-Kontrollmittel". Die zwei Einbrennlacke wurden wie in Beispiel 1 aufgetragen und getestet.

Der thixotrope Einbrennlack zeigte kein Laufen unterhalb einer Schichtdicke des gehärteten Films von $80\mu\text{m}$, wohingegen der nicht-thixotrope Einbrennlack bereits bei einer Schichtdicke von $20\mu\text{m}$ ein Laufen offenbarte.

Beispiel 7

a) Herstellung eines thixotropen Esterdiolharzes:

Zu 650 g des Esterdiolgemisches aus Beispiel 6 b) wurden 20 g 2-Amino-Äthanol hinzugefügt. Darauf wurden unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre 30 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugegeben, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas anstieg. Nachdem sämtliches Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt worden war, wurde das Erhitzen 30 Minuten lang bei 50°C fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde ein schillerndes, stark thixotropes Esterdiol-Harz erhalten.

b) Herstellung eines spritzbaren thixotropen Einbrennlackes.

Zur Herstellung eines spritzbaren thixotropen Einbrennlackes wurde die Verfahrensweise des Beispiels 1 c) ver-

wendet. Der Lack wurde auf die vertikalen Oberflächen in Mengen aufgespritzt, die einer Beschichtungsdicke im gehärteten Zustand von mindestens $80\mu\text{m}$ entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.

Beispiel 8

Die Verfahrensweise des Beispiels 6 wurde in der Weise wiederholt, daß ein spritzbarer Einbrennlack verwendet wurde, der als "Läufer-Kontrollmittel" das Reaktionsprodukt aus 2 Molen 1-Aminoäthanol und 1 Mol Hexamethylen-1,6-diisocyanat an Stelle des "Läufer-Kontrollmittels" des Beispiels 6 a) enthielt. Das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls in Aceton (vergleiche Beispiel 4 a)) hergestellt und ist ein halbkristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 186°C . In dieser Weise wurde ein schillerndes thixotropes Esterdiol-Harz erhalten (analog zu dem in Beispiel 6 b) erhaltenen). Der thixotrope Einbrennlack (vergleiche Beispiel 6 c)) wurde auf vertikale Oberflächen in Mengen gespritzt, die einer Beschichtungsdicke von mindestens $80\mu\text{m}$ im gehärteten Zustand entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.

Beispiel 9

a) Herstellung eines thixotropen Esterdiol-Harzes:

Die Beispiele 6 a) und 6 b) wurden in der Weise wiederholt, daß das Reaktionsprodukt aus 2 Molen 5-Aminopentanol und 1 Mol Hexamethylen-1,6-diisocyanat anstelle des "Läufer-Kontrollmittels" des Beispiels 6 a) verwendet wurde. Wie in Beispiel 6 a) wurde die Herstellung des "Läufer-Kontrollmittels" in Aceton durchgeführt, und es wurde ein halbkristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 164°C gebildet. Es wurde ein schillerndes, thixotropes Esterdiol-Harz erhalten (analog zu dem in Beispiel 6 b) erhaltenen).

b) Herstellung eines thixotropen Einbrennlackes:

Es wurden die folgenden Komponenten in einer Red-devil-Schüttelmaschine homogen vermischt:

Thixotropes Esterdiol-Harz (aus Beispiel 9 a))	245 g
Hexamethoxymethyl-melamin	105 g
Titandioxyd	240 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Xylol und Äthylglykolacetat	90 g
20%ige Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Isopropanol	9 g

Der thixotrope Einbrennlack wurde auf vertikalen Oberflächen in Mengen aufgetragen, die einer Beschichtungsdicke im gehärteten Zustand von mindestens 60 μm entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.

Beispiel 10

Die Verfahrensweise des Beispiels 9 wurde in der Weise wiederholt, daß an Stelle des "Läufer-Kontrollmittels" aus Beispiel 9 a) das Reaktionsprodukt aus 2 Molen 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und 1 Mol Hexamethylen-1,6-diisocyanat verwendet wurde.

Das letztere Reaktionsprodukt wurde in Dioxan hergestellt und ist ein halb-kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 168°C. Das erhaltene Produkt war ein klares, thixotropes Esterdiol-Harz (analog zu dem in Beispiel 6 b) erhaltenen). Der thixotrope Einbrennlack wurde auf vertikalen Oberflächen in Mengen aufgetragen, die einer Beschichtungsdicke im gehärteten Zustand von mindestens 80 μm entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.

Beispiel 11

Beispiel 9 wurde in der Weise wiederholt, daß bei der Herstellung des Einbrennlackes das "Läufer-Kontrollmittel" des Beispiels 9 a) ersetzt wurde durch das Reaktionsprodukt aus 2 Molen 2-Äthyl-2-amino-1,3-propandiol und 1 Mol Hexamethylen-1,6-diisocyanat. Das letztere Reaktionsprodukt wurde in Aceton hergestellt und ist ein halb-kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 125°C. Auf dieser Weise wurde ein klares, thixotropes Esterdiol-Harz erhalten (analog dem in Beispiel 6 b) hergestellten). Der thixotrope Einbrennlack kann auf vertikalen Oberflächen in Mengen aufgetragen werden, die einer Beschichtungsdicke im gehärteten Zustand von mindestens 80 µm entsprechen, ohne daß ein Laufen eintritt.

Beispiel 12

Die Verfahrensweise des Beispiels 9 wurde in der Weise wiederholt, daß bei der Herstellung des Einbrennlackes das Reaktionsprodukt aus Beispiel 9 a) ersetzt wurde durch das Reaktionsprodukt aus 3 Molen 2-Aminoäthanol und 1 Mol des Hexamethylen-1,6-diisocyanat-trimeren (Handelsname Desmodur N). Das letztere Reaktionsprodukt wurde wie folgt hergestellt:

Zu 100 g des Hexamethylen-1,6-diisocyanat-trimeren (das etwa 25 Gewichtsprozent eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen von Xylol und Äthylglykolacetat und NCO-Gruppen in einer Menge von 3,9 mÄqu pro Gramm enthielt) wurden unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre schnell 23 g 2-Aminoäthanol hinzugefügt und das Reaktionsgemisch so gekühlt, daß dessen Temperatur 40°C nicht überschritt. Bei Ende der Reaktion wurde ein klares thixotropes Harz erhalten. Darauf wurden 50 g dieses Harzes zu 650 g des Diesterdiol-Gemisches aus Beispiel 6 b) hinzugegeben, und es wurde in klar s

thixotropes Esterdiol-Harz erhalten. Der hergestellte thixotrope Einbrennlack wurde auf vertikalen Flächen in Mengen aufgetragen, die einer Beschichtungsdicke im gehärteten Zustand von mindestens $80\text{ }\mu\text{m}$ entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.

Beispiel 13

Beispiel 9 wurde in der Weise wiederholt, daß zur Herstellung des Einbrennlacks das Reaktionsprodukt aus Beispiel 9 a) durch das Reaktionsprodukt aus 2 Molen 2-Aminoäthanol und 1 Mol Dicyclohexyl-dimethyl-methan-4,4'-diisocyanat ersetzt wurde. Das letztere Reaktionsprodukt wurde in Aceton hergestellt und ist ein halb-kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 155°C . Das erhaltene Produkt war ein klares thixotropes Esterdiol-Harz (analog dem in Beispiel 7 a) erhaltenen). Der thixotrope Einbrennlack wurde auf vertikalen Oberflächen in Mengen aufgetragen, die einer Beschichtungsdicke von mindestens $80\text{ }\mu\text{m}$ im gehärteten Zustand entsprechen, ohne daß Anzeichen eines Laufens zu verzeichnen waren.

Beispiel 14

Beispiel 7 wurde in der Weise wiederholt, daß zur Herstellung des Einbrennlacks das Reaktionsprodukt aus Beispiel 7 a) durch das Reaktionsprodukt aus 2 Molen 5-Aminopentanol und 1 Mol Cyclohexyl-1,4-diisocyanat ersetzt wurde. Das erhaltene Produkt war ein schillerndes thixotropes Esterdiol-Harz (analog dem in Beispiel 7 a) erhaltenen Harz).

Der thixotrope Einbrennlack (vgl. Beispiel 7 b)) kann auf Vertikaloberflächen in Mengen aufgetragen werden, die einer Beschichtungsdicke von mindestens $80\text{ }\mu\text{m}$ im gehärteten Zustand entsprechen, ohne daß Anzeichen eines Laufens zu verzeichnen sind.

Beispiel 15**a) Herstellung eines thixotropen Esterdiol-Harzes**

Beispiel 6 b) wurde in der Weise wiederholt, daß zur Herstellung des thixotropen Esterdiol-Harzes an Stelle von 650 g des Esterdiol-Gemisches aus Beispiel 6 b) 720 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Di-(1,2-propandiol)-phthalat und Di-(1,2-propandiol)-adipat verwendet wurden und an Stelle von 50 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 6 a) 21 g des Reaktionsproduktes aus 2 Molen tert.-Butylamin und 1 Mol Hexamethylen-1,6-diisocyanat.

b) Herstellung eines wasser-verdünnbaren thixotropen Einbrennlackes.

Es wurden die folgenden Komponenten homogen vermischt:

Thixotropes Esterdiol-Harz (aus Beispiel 15 a))	247 g
Hexamethoxymethyl-melamin	105 g
Titandioxyd	240 g
Siliconharz	1,5 g
Wasser	80 g
p-Toluolsulfonsäure	5 g

Der thixotrope Einbrennlack wurde auf Vertikaloberflächen in Mengen aufgetragen, die einer Beschichtungsdicke von mindestens 55 μ m im gehärteten Zustand entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.

Beispiel 16

Zu 1000 g eines wasser-verdünnbaren Harzes, das aus einem Polyätherharz, einem Melaminharz als Härtingsreagenz und Titandioxyd als Pigment besteht, wurden 10 g 2-Aminoäthanol hinzugefügt.

Daraus wurden tropfenweise 15 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt. Nachdem sämtliches Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt worden war, wurde das Rühren 30 Minuten lang fortgesetzt. Es wurde ein thixotroper Lack erhalten.

Beispiel 17

Zu 2000 g eines üblichen Alkyd-Melamin-Autolackes wurden 11 g Benzylamin hinzugegeben. Darauf wurden 9,5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat tropfenweise hinzugefügt. Nachdem sämtliches Hexamethylen-1,6-diisocyanat hinzugefügt worden war, wurde das Rühren 30 Minuten lang fortgesetzt und ein thixotroper Lack gebildet.

Beispiel 18

Zur Herstellung einer metallisierten Beschichtungskomposition wurden 125 g einer Aluminium-Pigmentpaste, die 60 Gewichtsprozent reines Aluminium enthielt, mit 125 g Xylol und 2500 g des thixotropen Einbrennlackes aus Beispiel 2 b) homogen vermischt. Die thixotrope Komposition wurde wie in Beispiel 1 auf ein Substrat aufgetragen und getestet. Die thixotrope metallisierte Beschichtungskomposition wurde auf Vertikaloberflächen in Mengen aufgespritzt, die einer Beschichtungsdicke von 60 μ m im gehärteten Zustand entsprechen, ohne daß ein Laufen eintrat.